

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

112121

Patent dodatkowy
do patentu _____

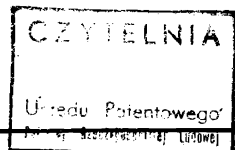
Zgłoszono: 25.11.77 (P. 202397)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.09.79

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1981

Int. Cl.³. B29D 7/20



Twórcy wynalazku: Zbigniew K. Brzozowski, Czesław Tracewski, Bogdan Pietrzak,
Witalis Rumiński, Jędrzej Kiełkiewicz
Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa;
Zarząd Topograficzny, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania na foliach z tworzyw sztucznych powłok do druku i kreślenia

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania na foliach z tworzyw sztucznych powłok do druku i kreślenia. Powłoki te chłoną tusz, atrament i farbę drukarską, dzięki czemu folie te nadają się do celów poligraficznych, kartograficznych i kreślarskich.

Znane dotychczas materiały poligraficzne oraz kalki techniczne są to wyroby oparte na celulozie lub na foliach z tworzyw sztucznych zmatowionych chemicznie, mechanicznie lub radiacyjnie. Inne rozwiązanie, to zastosowanie powłok zawierających nienasycone polimery ulegające wolnorodnikowej polimeryzacji. Przykładem może być lakier otrzymany przez zmieszanie poliestru z trójakrylanem, trójmetylolopropanem. Utwardzanie powłoki następuje przez naświetlenie ciśnieniową lampą rtęciową. Bardzo dobrą adhezję do folii z tworzyw sztucznych takich jak: politereftalan etylenu, polipropylen, wykazują usieciowane poliuretany, zwłaszcza po wstępnym przygotowaniu powierzchni tych folii przez działanie promieniowania o wysokiej energii np. naświetlanie promieniami γ . Otrzymywanie struktury poliuretanów jest możliwe, gdy co najmniej jeden z reagentów ma więcej niż dwie grupy funkcyjne. Reagentem tym może być substrat poliolowy lub izocyjanian. Najczęściej składnikiem powodującym usieciowanie mieszaniny reakcyjnej jest wielofunkcyjny izocyjanian. Stosowane są zwłaszcza trójizocyjanian trójfenylometanu oraz oligomeryczny addukt trójmetylolopropanu i dwuizocyjanu toluilenu.

Jako składniki poliolowe powłok poliuretanowych używane są poliestry lub kopoliestry. Zastosowanie znalazły poliestry i kopoliestry kwasów aromatycznych: tereftalowego, izoftalowego i ftalowego; alifatycznych: maleinowego, adypinowego i sebacynowego, otrzymywane z odpowiednich kwasów lub ich bezwodników w reakcji z nadmiarem glikoli: etylenowego i polietylenowego, neopentyłowego, propylenowego i polipropylenowego oraz glikolu 1,6-heksylowego. Stwierdzono, że adhezja powłoki poliuretanowej do folii w dużym stopniu zależy od rodzaju kwasu użytego do syntezy poliestru. Szczególnie dobrą przyczepnością odznaczają się powłoki

otrzymane z poliestrów zawierających minimum 40% molowych reszt kwasu tereftalowego.

Jako wypełniacze powłok poligraficznych znalazły zastosowanie CaCO_3 , krzemionka koloidalna, talk (Al_2O_3), kaolin. Spośród pigmentów najczęściej stosowane są pigmenty nieorganiczne: TiO_2 , ZnO , litopon, żółcień żelazowa i sadza.

W celu lepszej homogenizacji zawiesiny pigmentów i wypełniaczy w roztworze polimeru stosuje się środki dyspergujące i powierzchniowo czynne, takie jak: dyspergatory silikonowe, czwartorzędowe sole amoniowe, wyższe kwasy tłuszczowe, lecytynę.

Dla poprawienia druku stosuje się środki antyelektrostatyczne, np. czwartorzędowe sole amoniowe oraz higroskopijne sole nieorganiczne korzystnie chlorek wapniowy, co zostało opisane w polskim opisie patentowym nr 89445.

Wszystkie znane dotychczas sposoby posiadały szereg wad utrudniających wykorzystanie powlekanych folii do celów kreślarskich, poligraficznych i kartograficznych, a zwłaszcza wady te nie zezwalały na uniwersalność ich stosowania. Do wad tych zaliczyć trzeba: zbytnią twardość powierzchni, co powodowało szybkie stępienie się lub niszczenie drogich przyrządów kreślarskich; niewielką chłonność farb i tuszów, co powodowało konieczność stosowania specjalnych, cennych tuszów czy farb; niedostateczną przyczepność powłok do podłoża tworzywowego, co powodowało liczne odpryski przy wykonywaniu kreśleń.

Celem wynalazku było opracowanie takiego sposobu otrzymywania powłok do druku i kreślenia na foliach z tworzyw sztucznych, które charakteryzowałyby się uniwersalnością zastosowań, nie powodowałyby zniszczenia przyrządów kreślarskich, a także posiadałyby wysoką adhezję do podłoża tworzywowego.

Cel ten spełniają transparentowe lub pigmentowane powłoki otrzymane sposobem według wynalazku, w których stosuje się roztwory poliestrów przedłużanych dwufunkcyjnymi izocyjanianami i zakończonych grupami hydroksylowymi i/lub nasyconych żywic poliestrowych zawierających ewentualnie pierścienie aromatyczne i zakończonych grupami hydroksylowymi oraz montmorylonit modyfikowany organicznie zawierający korzystnie grupy aminowe, a także niewielkie ilości roztworów żywic winylowych i/lub akrylowych, z ewentualnym dodatkiem wielofunkcyjnych izocyjanianów.

W sposobie według wynalazku przygotowuje się 15–30% roztwór poliestru przedłużanego dwufunkcyjnymi izocyjanianami i zakończonego grupami hydroksylowymi i/lub nasyconej żywicy poliestrowej zawierającej ewentualnie pierścienie aromatyczne i zakończonej grupami hydroksylowymi w mieszaninie znanych rozpuszczalników organicznych. Jako poliestier przedłużany dwufunkcyjnymi izocyjanianami stosowany jest korzystnie produkt polikondensacji kwasu adypinowego z glikolem etylenowym i/lub dwuetylenowym, a jako środek przedłużający dwuizocyjanian toluilenu. Do roztworu tego dodaje się montmorylonit modyfikowany organicznie zawierający korzystnie grupy aminowe w ilości 5–50 części wagowych na 100 części wagowe użytego poliestru i ewentualnie 1–80 części wagowych pigmentu lub barwnika w stosunku do 100 części wagowych użytego poliestru.

Oddzielnie przygotowuje się 6–15% roztwór żywicy winylowej, korzystnie otrzymanej z poliocetanu winylu i/lub żywicy akrylowej, korzystnie kopolimeru metakrylanu butylu z kwasem metakrylowym w mieszaninie znanych rozpuszczalników organicznych. Po zmieszaniu oba roztwory dysperguje się razem przy szybkości 100–10000 obr/min w czasie 20–30 minut i następnie ewentualnie dodaje się wielofunkcyjny utwardzacz izocyjanianowy w ilości 10–50 części wagowych w stosunku do 100 części wagowych użytego poliestru. Cała mieszanina jest homogenizowana przez dalsze 30–60 minut. Otrzymaną w ten sposób kompozycję nanosi się ręcznie lub automatycznie przy pomocy powlekarki nożowej lub specjalnych walców na folię z tworzywa sztucznego, korzystnie z politereftalanu etylenu, tworząc warstwę o grubości poniżej 0,2 mm. Folię pokrytą tą kompozycją kondycjonuje się w temperaturze pokojowej lub przesuwając przez piec lub komorę ogrzewaną promiennikami podczerwieni w czasie 15 minut – 24 godzin. Mieszaninę powlekającą można stosować bez dodatku utwardzacza, otrzymując w ten sposób powłokę elastyczną i zmywalną za pomocą rozpuszczalników organicznych, co umożliwia stosowanie jej jako warstwy korekcyjnej.

Dodatek utwardzacza do mieszaniny powlekającej powoduje otrzymanie powłoki charakteryzującej się stabilnością kształtu, odpornej na działanie czynników atmosferycznych i chemicznych oraz podwyższonej temperatury.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania:

P r z y k ł a d I. 8 g 60% roztworu poliocetanu winylu znanego pod nazwą handlową Movilith 60, produkcji firmy Hoechst (RFN), rozpuszcza się w 40 g acetonu, a 20 g żywicy poliestrowej przedłużanej dwufunkcyjnym izocyjanianem i zakończonej grupami hydroksylowymi, znanego pod nazwą handlową Iponil T–1, produkcji ZCh „Zachem” w Bydgoszczy rozpuszcza się w 150 g chloroformu, dodaje się 5 g montmorylonitu modyfikowanego organicznie i zawierającego grupy aminowe, znanego pod nazwą handlową Bentone 27, produkcji firmy Steetley Chemicals (W. Brytania), 15 g kaolinu i całość homogenizuje się przez 20 minut przy szybkości 8000 obrotów/min. Uzyskany roztwór sączy się przez bibułę filtracyjną na ciśnieniowym filtratorze, a następnie dokładnie miesza się z 10 g trójfunkcyjnego izocyjanianu znanego pod nazwą handlową Izocyn PT–100, produkcji ZCh

„Zachem” w Bydgoszczy. Otrzymaną mieszaninę powlekającą nanosi się na folię z politereftalanu etylenu za pomocą powlekarki nożowej o wielkości szczeliny pozwalającej na uzyskanie powłoki o grubości 0,08 mm z szybkością przesuwu taśmy 100 mm/sek. Powlekaną folię suszy się promiennikami podczerwieni. Uzyskana w ten sposób folia nadaje się do celów poligraficznych, kartograficznych i kreślarskich.

Przykład II. 12,0 g kopolimeru metakrylanu butylu z kwasem metakrylowym, znanego pod nazwą handlową „Osolan KL” produkcji ZCh „Oświęcim” rozpuszcza się w 60,0 g octanu etylu i oddzielnie 30,0 g nasyconej żywicy poliestrowej zawierającej w strukturze pierścienie aromatyczne, zakończone grupami hydroksylowymi, znaną pod nazwą handlową „Izokol 102”, produkcji ZCh „Zachem” w Bydgoszczy, rozpuszcza się w 200,0 g chloroformu, dodaje się 4 g montmorylonitu modyfikowanego organicznie, znanego pod nazwą handlową Bentone 38, produkcji firmy Steetley Chemicals (W. Brytania), 20 g kaolinu i 30 g TiO_2 . Całość homogenizuje się przez 30 minut w młynku koloidalnym przy szybkości 1000 obrotów na minutę i uzyskany roztwór sączy się przez filtr ciśnieniowy, a następnie dokładnie miesza się z 5,0 g trójfunkcyjnego izocyjanianu znanego pod nazwą handlową „Izocyn PT-100”, produkcji ZCh „Zachem” w Bydgoszczy. Otrzymaną mieszaninę powlekającą nanosi się na folię z politereftalanu etylenu korzystając z automatycznej powlekarki. Uzyskuje się w ten sposób powłokę o grubości 0,1 mm. Powleczoną folię poddaje się kondycjonowaniu w temperaturze 50°C w czasie 5 godzin. Nadaje się ona do celów reprograficznych i kreślarskich.

Przykład III. Mieszaninę powlekającą wytworzono w sposób opisany w przykładzie II, z tą różnicą, że nie użyto do jej usieciowania izocyjanianu trójfunkcyjnego. Mieszaniną tą powlekano folię polipropylenową po uprzednim przygotowaniu jej powierzchni przez naświetlanie jej promieniami. Do powlekania stosowano automatyczną powlekarkę. Otrzymano powłokę o grubości 0,12 mm. Folię kondycjonowano w warunkach podanych w przykładzie II.

Przykład IV. Mieszaninę powlekającą wytworzono w sposób opisany w przykładzie II, z tą różnicą, że nie stosowano roztworu polioctanu winylu. Mieszaniną tą powlekano folię z politereftalanu etylenu, stosując ręczną powlekarkę nożową. Otrzymano powłokę o grubości 0,1 mm. Folię suszono po pocięciu na arkusze, w temperaturze pokojowej w czasie 24 godzin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania na foliach z tworzyw sztucznych powłok do druku i kreślenia, z n a m i e n n y t y m, że przygotowuje się 15–30% roztwór poliestru przedłużonego dwufunkcyjnym izocyjanianem i zakończonym grupami hydroksylowymi i/lub nasyconej żywicy poliestrowej zawierającej ewentualnie pierścienie aromatyczne, zakończone grupami hydroksylowymi, do którego dodaje się licząc na 100 części wagowych użytego poliestru 5–50 części wagowych montmorylonitu modyfikowanego organicznie, zawierającego korzystnie grupy aminowe, 10–150 części wagowych wypełniaczy mineralnych i ewentualnie 1–80 części wagowych barwnika lub pigmentu oraz oddzielnie przygotowany 6–15% roztwór żywicy winylowej i/lub akrylowej w mieszaninie znanych rozpuszczalników organicznych, następnie mieszaninę obu roztworów dysperguje się przy szybkości 100–10000 obr/min. w czasie 5–30 minut i ewentualnie dodaje się wielofunkcyjny sieciujący środek izocyjanianowy w ilości 10–50 części wagowych w stosunku do użytego poliestru homogenizując całą mieszaninę przez 30–60 minut, po czym tak otrzymaną kompozycję nanosi się ręcznie lub automatycznie na folię z tworzywa sztucznego, korzystnie politereftalanu etylenu, tworząc warstwę o grubości poniżej 0,2 mm i pokrytą folię kondycjonuje się w czasie od 15 minut do 24 godzin, w temperaturze od temperatury pokojowej do 120°C.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako roztwór żywicy winylowej stosuje się 50–60% roztwór polioctanu winylu, a jako roztwór żywicy akrylowej stosuje się roztwór kopolimeru metakrylanu butylu i kwasu metakrylowego.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako poliester przedłużany dwufunkcyjnymi izocyjanianami stosuje się poliadypinian etylenowy i/lub dwuetylenowy, a jako środek przedłużający dwuizocyjanian toluilenu.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako trójfunkcyjny izocyjanian stosuje się produkt reakcji dwuizocyjanianu toluilenu z trójmetylopropanem w stosunku molowym 3 : 1.